

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION  
(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ÉTATS-UNIS D'AMÉRIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 25 November 1999 (25.11.99)	
International application No. PCT/JP99/01954	Applicant's or agent's file reference FP-6020PCT
International filing date (day/month/year) 13 April 1999 (13.04.99)	Priority date (day/month/year) 15 April 1998 (15.04.98)
Applicant WAKI, Minoru	

## 1. The designated Office is hereby notified of its election made:

 in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

04 November 1999 (04.11.99)

 in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

---

2. The election  was was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Antonia Muller  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--



**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Application of: Minoru WAKI

Serial No.: 09/673,194

Group Art Unit: Unassigned

Filed: October 12, 2000

Examiner: Unassigned

For: WATER-BASED PIGMENT DISPERSION, PROCESS FOR PREPARING THE SAME  
AND WATER-BASED INK CONTAINING THE SAME**SUBMISSION OF TRANSLATION OF INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT**Director of Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

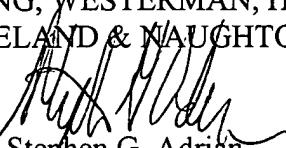
December 27, 2000

Sir:

Submitted herewith is an English translation of the International Preliminary Examination Report (International filing date April 13, 1999) for the above-identified application.

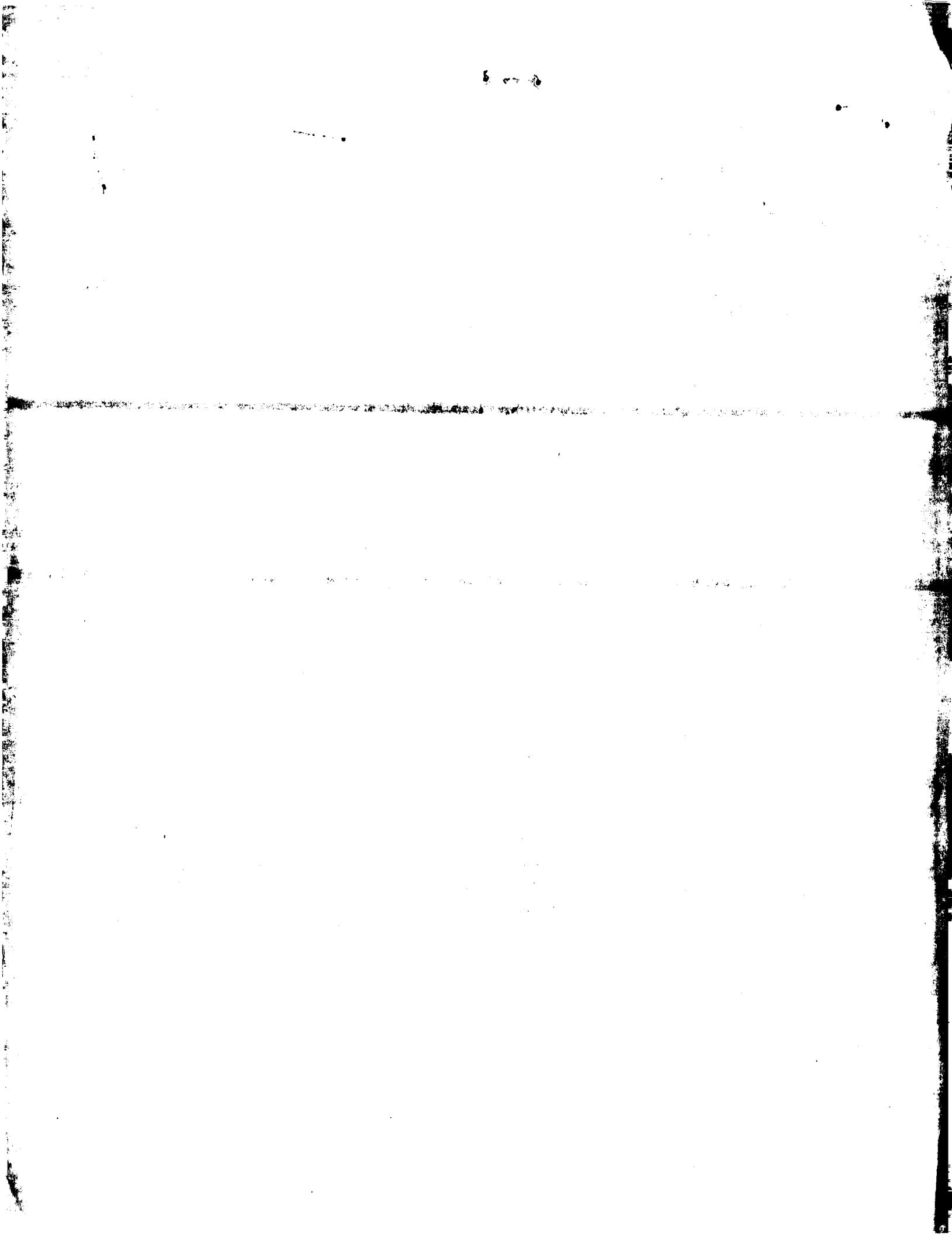
In the event any fees are due with respect to this paper the Commissioner is authorized to charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,  
McLELAND & NAUGHTON  
Stephen G. Adrian  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No. 001350  
1725 K Street, N.W., Suite 1000  
Washington, DC 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
SGA/arf

RECEIVED  
DEC 29 2000  
TECHNOLOGY CENTER 1700



## PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**NOTIFICATION OF TRANSMITTAL  
OF COPIES OF TRANSLATION  
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT**

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAHINA, Sohta  
 NS Building  
 2-22, Tanimachi 2-chome  
 Chuo-ku, Osaka-shi  
 Osaka 540-0012  
 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 19 September 2000 (19.09.00)	
Applicant's or agent's file reference FP-6020PCT	
International application No. PCT/JP99/01954	International filing date (day/month/year) 13 April 1999 (13.04.99)
Applicant MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA et al	

**IMPORTANT NOTIFICATION****1. Transmittal of the translation to the applicant.**

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

**2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.**

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,US

TECHNOLOGY CENTER I  
REC'D 20 JULY 2000

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

JP

**3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).**

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

**It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.**

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Elliott Peretti  Telephone No. (41-22) 338.83.38	
--	--	---



Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FP-6020PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/01954	International filing date (day/month/year) 13 April 1999 (13.04.99)	Priority date (day/month/year) 15 April 1998 (15.04.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08J 3/03, 3/24		
Applicant MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

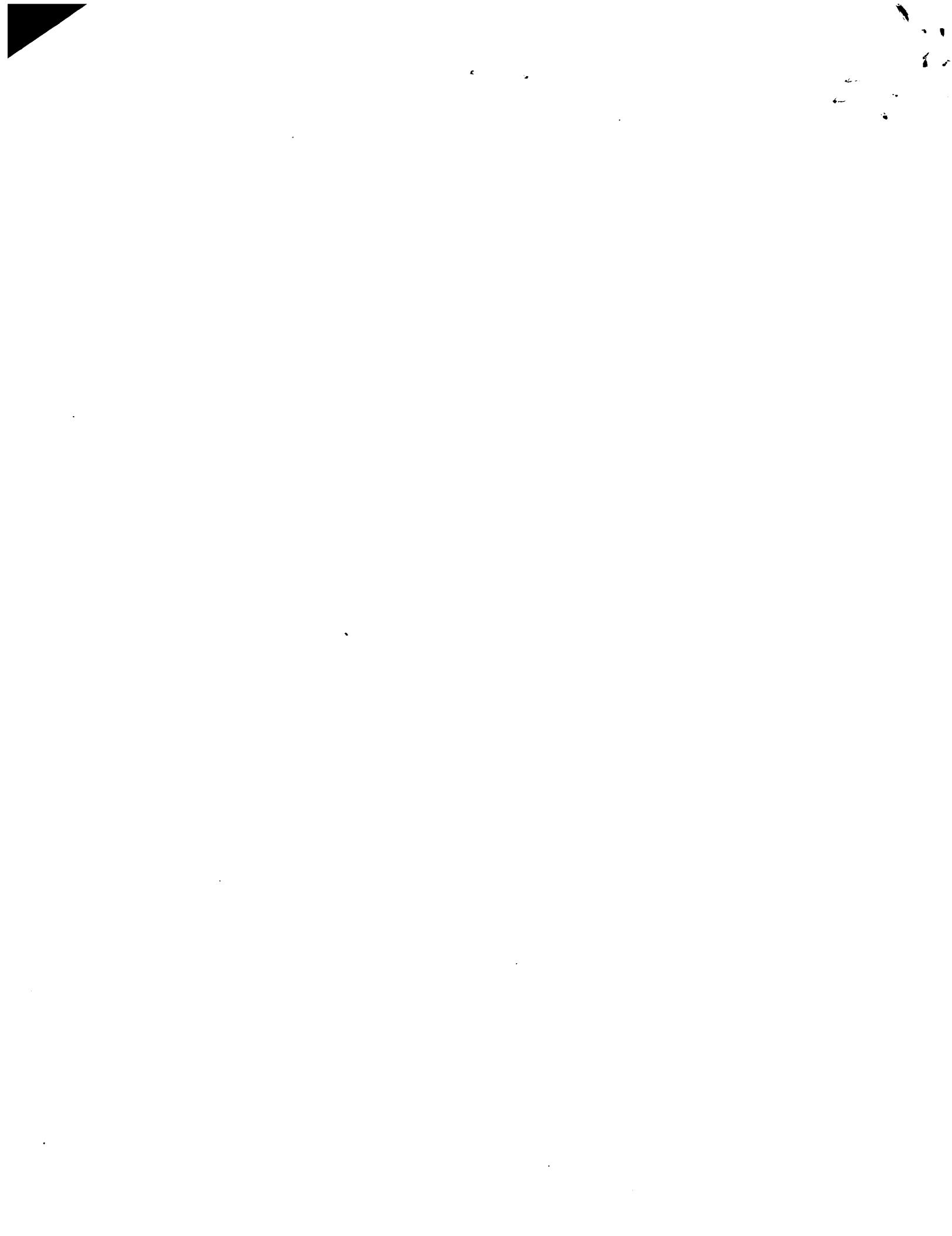
These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

TECHNLOGY CENTER 700  
RECEIVED  
15.2.2000  
P.T.O.

Date of submission of the demand 04 November 1999 (04.11.99)	Date of completion of this report 24 February 2000 (24.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/01954

## I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:<sup>\*</sup> the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

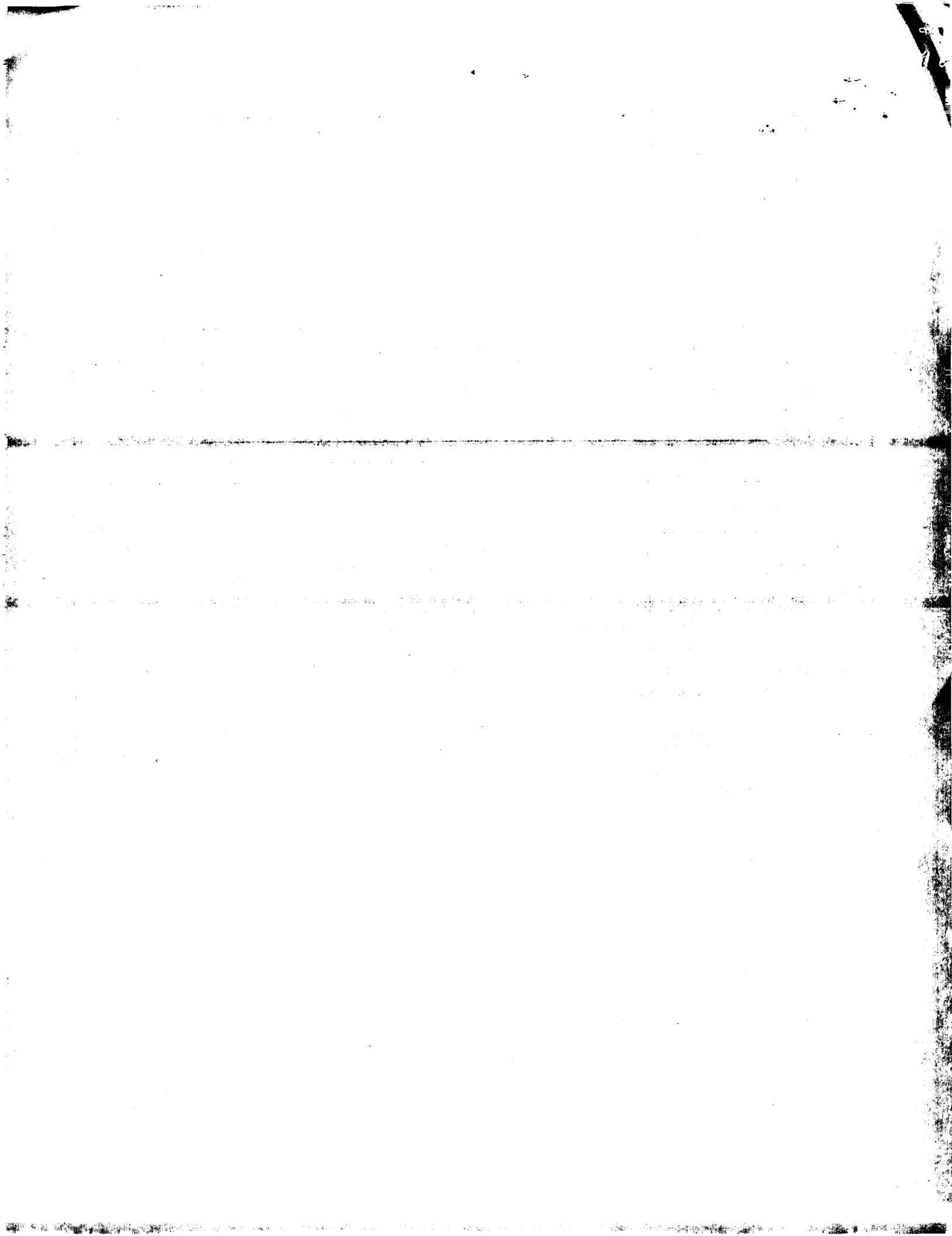
 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).<sup>\*\*</sup>TECHNOLGY CENTER 1700  
REC'D [REDACTED] 11/23/99

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/01954

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	4,7	YES
	Claims	1-3,5,6,8,9	NO
Inventive step (IS)	Claims	7	YES
	Claims	1-6,8,9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

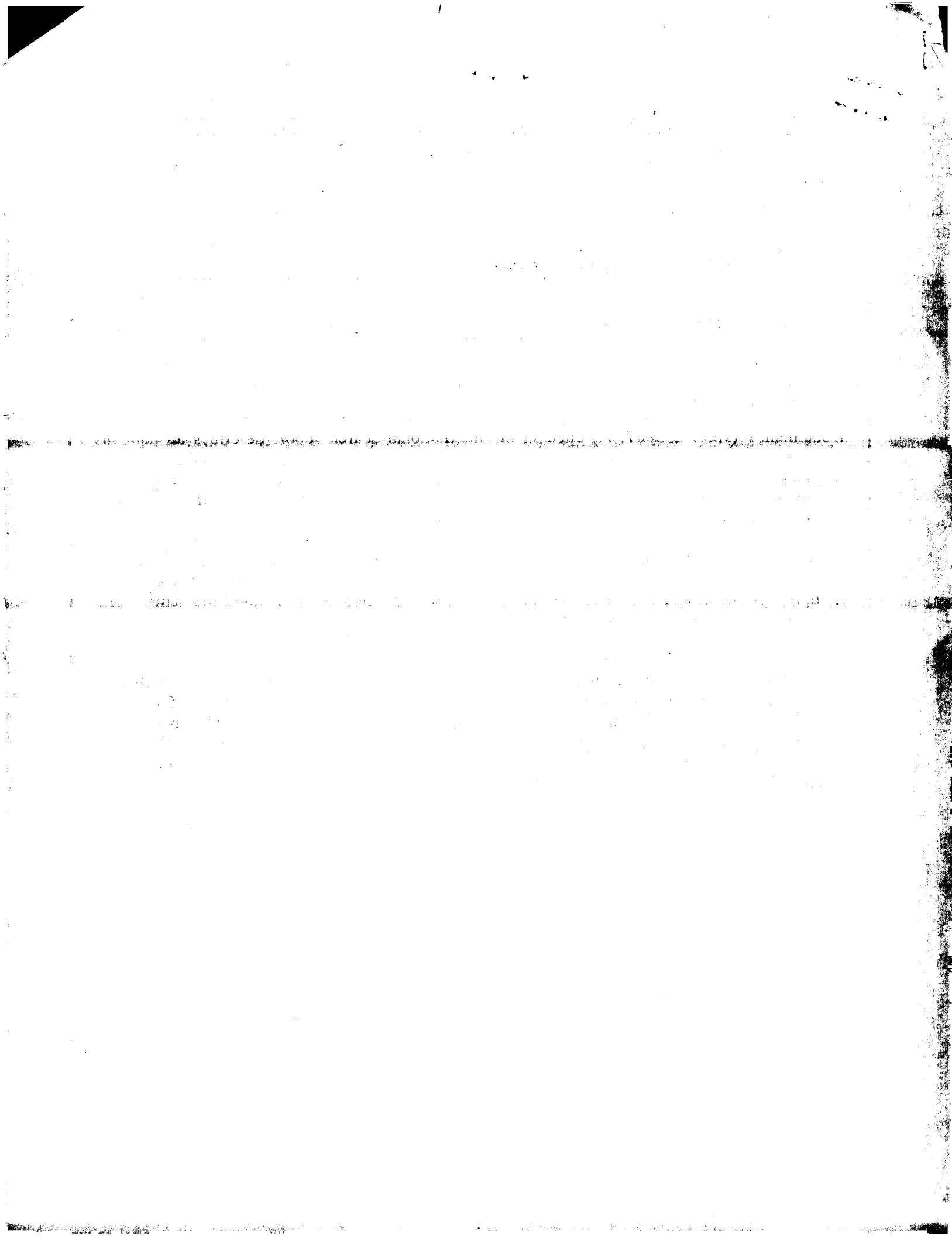
## 2. Citations and explanations

Document 1 (JP, 9-255867, A) cited in the international search report describes an aqueous composition that contains specific ratios of a self-emulsifying urethane polymer and/or urethane polymer, a crosslinking agent, and a pigment, and a process for producing the same. The inventions described in Claims 1-3, 5, 6, 8 and 9 are essentially the same as the inventions described in document 1, and therefore do not appear to be novel.

Document 2 (JP, 46-43086, A) cited in the international search report describes a water-dispersible coating composition that contains specific ratios of a resin containing a carboxyl group(s), pigment, and polymerizable monomer, and a process for producing the same. The inventions described in Claims 1, 2, 5, 6, 8 and 9 are essentially the same as the inventions described in document 2, and therefore do not appear to be novel.

Claim 4 states that a special crosslinking agent is used, but this crosslinking agent itself is a publicly known crosslinking agent as described, for example, in document 3 (JP, 50-87138) cited in the international search report. The use of the above well-known substance as the crosslinking agent in the inventions described in documents 1 and 2 is merely within the scope of choices to be made by persons skilled in the art, and therefore the invention described in Claim 4 does not appear to involve an inventive step.

The aqueous pigment dispersion described in Claim 7 is not described in any of the documents cited in the international search report and is not obvious to persons skilled in the art.



## 特許協力条約

PCT

JP



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 F P - 6 0 2 0 P C T	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/01954	国際出願日 (日.月.年) 13.04.99	優先日 (日.月.年) 15.04.98
出願人(氏名又は名称) 御国色素株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

- a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。  
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
- b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。  
 この国際出願に含まれる書面による配列表  
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表  
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。  
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2.  請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3.  発明の單一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は  出願人が提出したものを承認する。

次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は  出願人が提出したものを承認する。

第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、  
第\_\_\_\_\_図とする。  出願人が示したとおりである。

なし

出願人は図を示さなかった。

本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl<sup>®</sup> C08J3/03, C08J3/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl<sup>®</sup> C08J3/03, C08J3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-255867, A (積水化学工業株式会社) 30. 9 月. 1997 (30. 09. 97) 特許請求の範囲、【0016】、【0033】、【0041】及び 【0049】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 9 4
X Y	J P, 48-10181, A (大日本塗料株式会社) 08. 2月. 1973 (08. 02. 73) 特許請求の範囲、第3頁左上欄第2-15行及び第4頁左上欄第1 1行-右上欄第6行 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8, 9 3, 4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 04. 99

国際調査報告の発送日 11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 50-87138, A (三菱レイヨン株式会社) 14. 7 月. 1975 (14. 07. 75) 特許請求の範囲及び第2頁左上欄第12-19行 (ファミリーなし)	4
A	JP, 5-302037, A (三菱油化バー・ディッシュ株式会社) 16. 11月. 1993 (16. 11. 93) 特許請求の範囲&EP, 567128, B&US, 534899 7, A&DE, 69304771, T2	1-9
A	JP, 5-255567, A (御国色素株式会社) 05. 10月. 1993 (05. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 1-81867, A (東洋インキ株式会社) 28. 3月. 1 989 (28. 03. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9



## 特許協力条約

PCT

国際予備審査報告

RECD 10 MAR 2000

WIPO PCT

(法第12条、法施行規則第56条)  
(PCT36条及びPCT規則70)

出願人又は代理人 の書類記号 FP-6020PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/01954	国際出願日 (日.月.年) 13.04.99	優先日 (日.月.年) 15.04.98
国際特許分類 (IPC) Int.Cl' C08J3/03, C08J3/24		
出願人（氏名又は名称） 御国色株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条（PCT36条）の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。

この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び／又はこの国際予備審査機関に対して訂正を含む明細書、請求の範囲及び／又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で \_\_\_\_\_ ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

- I  国際予備審査報告の基礎
- II  優先権
- III  新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV  発明の単一性の欠如
- V  PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI  ある種の引用文献
- VII  国際出願の不備
- VIII  国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 04.11.99	国際予備審査報告を作成した日 24.02.00
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 吉澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3493



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。PCT規則70.16, 70.17)

 出願時の国際出願書類

<input type="checkbox"/>	明細書 第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書 第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	PCT19条の規定に基づき補正されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	請求の範囲 第 _____	項、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第 _____	ページ/図、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第 _____	ページ/図、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	図面 第 _____	ページ/図、	付の書簡と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	出願時に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
<input type="checkbox"/>	明細書の配列表の部分 第 _____	ページ、	付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
- PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
- 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- この国際出願に含まれる書面による配列表
- この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
- 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
- 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
- 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ
- 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項
- 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5.  この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)



## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性 (N)

請求の範囲	4, 7	有
請求の範囲	1-3, 5, 6, 8, 9	無

進歩性 (I S)

請求の範囲	7	有
請求の範囲	1-6, 8, 9	無

産業上の利用可能性 (I A)

請求の範囲	1-9	有
請求の範囲		無

## 2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

国際調査報告で示された文献1 (JP, 9-255867, A) には、自己乳化性を有するウレタンポリマー及び／又はウレタンプレポリマーと、架橋剤と、着色剤を所定割合含有した水性組成物及びその製法が記載されており、請求の範囲1-3, 5, 6, 8, 9に記載された発明は、上記文献1に記載された発明と実質的に差異はなく、よって、新規性を有しない。

また、国際調査報告で示された文献2 (JP, 46-43086, A) には、カルボキシル基含有樹脂と、顔料と、重合性单量体とを所定割合含有した水分散性被覆組成物及びその製造方法が記載されており、請求の範囲1, 2, 5, 6, 8, 9に記載された発明は、上記文献2に記載された発明と実質的に差異はなく、よって、新規性を有しない。

請求の範囲4には特定の架橋剤を用いることが記載されているが、当該架橋剤自体は、例えば国際調査報告で示された文献3 (JP, 50-87138, A) に記載されているように架橋剤として周知のものであるから、上記文献1, 2に記載された発明で用いる架橋剤として上記周知のものを用いることは、当業者が適宜選択しうる程度のことすぎず、よって、請求の範囲4に記載された発明は進歩性を有しない。

請求の範囲7に記載された水性顔料分散液は、国際調査報告に列記されたいずれの文献にも記載されておらず、また、当業者にとって自明なものでもない。



Translation

# PATENT COOPERATION TREATY

## PCT

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference  FP-6020PCT	FOR FURTHER ACTION	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No.  PCT/JP99/01954	International filing date (day/month/year)  13 April 1999 (13.04.99)	Priority date (day/month/year)  15 April 1998 (15.04.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC  C08J 3/03, 3/24		
Applicant  MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA		

<ol style="list-style-type: none"> <li>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</li>   <li>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.             <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).                       These annexes consist of a total of _____ sheets.         </li> </ol>
<ol style="list-style-type: none"> <li>3. This report contains indications relating to the following items:           <ul style="list-style-type: none"> <li>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</li> <li>II <input type="checkbox"/> Priority</li> <li>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</li> <li>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</li> <li>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</li> <li>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</li> <li>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</li> <li>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</li> </ul> </li> </ol>

Date of submission of the demand  04 November 1999 (04.11.99)	Date of completion of this report  24 February 2000 (24.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/01954

## I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:<sup>\*</sup> the international application as originally filed the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19)

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the sequence listing part of the description:

pages \_\_\_\_\_, as originally filed

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

## 2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

 the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)). the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)). the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

## 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

 contained in the international application in written form. filed together with the international application in computer readable form. furnished subsequently to this Authority in written form. furnished subsequently to this Authority in computer readable form. The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished. The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4.  The amendments have resulted in the cancellation of: the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig. \_\_\_\_\_5.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.



## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/JP99/01954**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	4,7	YES
	Claims	1-3,5,6,8,9	NO
Inventive step (IS)	Claims	7	YES
	Claims	1-6,8,9	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-9	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Document 1 (JP, 9-255867, A) cited in the international search report describes an aqueous composition that contains specific ratios of a self-emulsifying urethane polymer and/or urethane polymer, a crosslinking agent, and a pigment, and a process for producing the same. The inventions described in Claims 1-3, 5, 6, 8 and 9 are essentially the same as the inventions described in document 1, and therefore do not appear to be novel.

Document 2 (JP, 46-43086, A) cited in the international search report describes a water-dispersible coating composition that contains specific ratios of a resin containing a carboxyl group(s), pigment, and polymerizable monomer, and a process for producing the same. The inventions described in Claims 1, 2, 5, 6, 8 and 9 are essentially the same as the inventions described in document 2, and therefore do not appear to be novel.

Claim 4 states that a special crosslinking agent is used, but this crosslinking agent itself is a publicly known crosslinking agent as described, for example, in document 3 (JP, 50-87138) cited in the international search report. The use of the above well-known substance as the crosslinking agent in the inventions described in documents 1 and 2 is merely within the scope of choices to be made by persons skilled in the art, and therefore the invention described in Claim 4 does not appear to involve an inventive step.

The aqueous pigment dispersion described in Claim 7 is not described in any of the documents cited in the international search report and is not obvious to persons skilled in the art.



PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局

## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08J 3/03, 3/24	A1	(11) 国際公開番号  (43) 国際公開日	WO99/52966 1999年10月21日(21.10.99)
(21) 国際出願番号  (22) 国際出願日  (30) 優先権データ 特願平10/104417 1998年4月15日(15.04.98) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 御国色素株式会社 (MIKUNI SHIKISO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒671-0234 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 Hyogo, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 和木 稔(WAKI, Minoru)[JP/JP] 〒671-0234 兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 御国色素株式会社内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 朝日奈宗太, 外(ASAHIINA, Sohta et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番22号 NSビル Osaka, (JP)	(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (CH, DE, FR, GB, IT) 添付公開書類 国際調査報告書		

(54)Title: AQUEOUS PIGMENT DISPERSION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND WATER-BASED INK COMPRISING THE SAME

(54)発明の名称 水性顔料分散液、その製法およびそれを含有してなる水性インキ

## (57) Abstract

An aqueous pigment dispersion obtained by dispersing a pigment with a water-soluble or self-emulsifiable carboxylated thermoplastic resin, characterized in that the ratio of the amount of the pigment to that of the thermoplastic resin (on a solid basis) is 10/10 to 10/1, that the thermoplastic resin which has been used for dispersing the pigment is crosslinked with a crosslinking agent, and that the ratio of the amount of the crosslinking agent to that of the thermoplastic resin (on a solid basis) is 1/100 to 50/100. The dispersion is excellent in all of light resistance, water resistance, alkali resistance, solvent resistance, and long-term stability.

水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させてなる分散液であって、顔料とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（顔料／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が10／10～10／1であり、顔料を分散させたのちにカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が架橋剤にて架橋し、架橋剤とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（架橋剤／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が1／100～50／100であることを特徴とする水性顔料分散液、その製法およびそれを含有した水性インキ。該水性顔料分散液は耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性に同時にすぐれる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スードン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英國	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴー
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	CW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	共和国		TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダッド・トバゴ
CG	コンゴー	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴィエトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴースラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 紙 田 書

水性顔料分散液、その製法および  
それを含有してなる水性インキ

## 技術分野

本発明は、水性顔料分散液、その製法およびそれを含有してなる水性インキに関する。さらに詳しくは、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれ、たとえば塗料、紙コーティング、捺染、筆記具用インキ、印刷インキ、インクジェットインキ、カラーフィルタ、化粧料、静電トナーなどに好適に使用しうる水性顔料分散液、該水性顔料分散液を容易に製造しうる方法および該水性顔料分散液を含有した水性インキに関する。

## 背景技術

一般に、塗料、印刷インキ、筆記具用インキなどの用途に顔料が用いられているが、元来より、溶剤系のものが主流であった。ところが、使用されている溶剤が人体に悪影響を及ぼすおそれがあることや省資源および公害対策の点で、最近では溶剤系の塗料やインキから水系の塗料やインキへと移行されつつある。しかしながら、これら塗料やインキの分野では、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などの諸物性が要求されているが、水系の塗料やインキのばあいには、これらの物性に関してかなりの問題が発生している。

たとえば塗料分野において、顔料の分散剤として界面活性剤を使用したばあいには、塗料化した際の耐水性などの塗膜性能がかなりわるくなるため、一般には、アルカリ中和型の水溶性樹脂が分散剤として使用されてきた。しかしながら、前記水溶性樹脂を用いたとしても、耐アルカリ性や耐溶剤性などの塗膜性能は溶剤系の塗料と比較して見劣りするものであり、性能としては満足しうるものではなかった。

同様に、筆記具用インキも、筆記性能とともに、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などの諸物性が要求されているが、経時安定性も含めて完全には満足されていないのが現状である。

そこで、これらの欠点を解消するものとして、たとえばイオン性基を有する架橋樹脂粒子で顔料を分散させることによって耐溶剤性を向上させ、貯蔵中の顔料の凝集を防いだ水性塗料組成物（特開平2-22367号公報）、イソシアネート基を末端基とするウレタン系ポリマーを該イソシアネート基を反応させて架橋させた水性架橋樹脂分散体と、顔料とを練肉させた印刷インキ用顔料含有被覆組成物（特開平7-138518号公報）、アニオニン系架橋樹脂粒子としてポリウレタン樹脂を用いて酸性下で共沈させ、再分散させて発色や光沢を向上させた水性被覆組成物（特開平8-170039号公報）などが提案されている。しかしながら、これらはいずれも分散剤として架橋樹脂を用いたものであり、かかる架橋樹脂による顔料分散では、架橋樹脂自身の分子鎖が長く、顔料に吸着しにくいため、粒子を細かくすることが困難で、経時安定性にも悪影響を与えており、充分に満

足しうるものでない。

またたとえば、顔料分散剤として特定のカルボン酸と脂肪族ポリオールおよびイソシアネートを相互作用させて用いることにより、高湿度であっても印刷インキ塗着被覆層からの顔料の溶出を防ぐ方法（特開昭55-134635号公報）や、分散剤として親水性部分と親油性部分とを併有するポリエステルを主成分とする重合体を使用し、耐光性、耐水性、耐溶剤性および顔料の分散安定性を向上させる筆記具用水性インキの製法（特開昭60-26070号公報）などが数多く提案されている。しかしながら、これら の方法によってえられた顔料インキは、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性が充分に向上していなかつたり、分散が不充分なため、経時安定性がわるく沈澱を起こしたり、さらには耐光性が劣っているなど、品質的に満足しうるものではない。

さらには、特開平3-221137号公報や特開平9-151342号公報には、顔料を樹脂に包含してカプセル化させた水性分散液が開示されており、該水性分散液を得る際に、分散工程が省力化されたり、水性分散液が耐水性および再分散性にすぐれるといった特徴がある。しかしながら、これらの水性分散液は、その製法上、有機相からの転相乳化工程が必要であり、また有機相中の溶剤を除去、回収しなければならず、工程が煩雑である。

本発明は、前記従来技術に鑑みてなされたものであり、たとえば塗料、紙コーティング、捺染、筆記具用インキ、印刷インキ、インクジェットインキ、カラーフィルタ、化粧料、静電トナーなどに用いた際に、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定

性にもすぐれるといった水性顔料分散液、その容易な製法およびそれを含有した水性インキを提供することを目的とする。

### 発明の開示

本発明は、

水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させてなる分散液であって、顔料とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（顔料／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が10／10～10／1であり、顔料を分散させたのちにカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が架橋剤にて架橋し、架橋剤とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（架橋剤／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が1／100～50／100であることを特徴とする水性顔料分散液；

(1) 顔料と水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂とを予備分散させ、混合物を調製する工程、

(2) 前記混合物を分散機にて処理し、カルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させて分散液を調製する工程、

(3) 前記分散液中のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を架橋剤にて架橋させる工程および

(4) 顔料および架橋したカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を含む分散液のpHをアルカリ側に調整する工程からなることを特徴とし、架橋反応終了時のpHが6.0～8.0の範囲である前記水性顔料分散液の製

法；ならびに  
前記水性顔料分散液を含有してなる水性インキ  
に関する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の水性顔料分散液は、前記したように、水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂（以下、単に熱可塑性樹脂ともいう）で顔料を分散させた分散液で、顔料と熱可塑性樹脂との割合（顔料／熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が10／10～10／1であり、顔料を分散させたのちに熱可塑性樹脂が架橋剤にて架橋し、架橋剤と熱可塑性樹脂との割合（架橋剤／熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が1／100～50／100であるものである。

本発明に用いられる熱可塑性樹脂は、顔料の分散剤として作用するものであり、顔料との混和性や分散性にすぐれる。該熱可塑性樹脂は、あくまで水系での分散性能ならびに安定化における優位性という点を考慮し、水可溶性または自己乳化性を示すものである。また、該熱可塑性樹脂はカルボキシル基を有するものであるが、その数にはとくに限定がなく、さらに該カルボキシル基以外にも、たとえば水酸基、カルボニル基などの官能基を有していてもよい。

前記熱可塑性樹脂の代表例としては、たとえばポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、アセタール樹脂など酢酸ビニル系樹脂；ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリルアミドなどのアクリル系樹脂；テルペン樹脂；ポリウレタン系樹脂；ナイロン、シ

リコーン樹脂などのポリアミド系樹脂などがあげられるが、とくにアクリル系樹脂およびポリウレタン系樹脂が好ましく用いられる。

前記アクリル系樹脂は、耐光性にすぐれ、加工しやすいという点からとくに好ましい。該アクリル系樹脂の具体例としては、たとえばスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーメチルスチレンーアクリル酸共重合体、スチレンーアクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル(なお、かかるエステルとは、炭素数1~4程度の低級アルキルエステルをいう、以下同様)共重合体、スチレンーメタクリル酸共重合体、スチレンーメタクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体などの(メタ)アクリル酸系共重合体；スチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーメチルスチレンーマレイン酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステルーマレイン酸共重合体、スチレンーメタクリル酸エステルーマレイン酸共重合体などのマレイン酸系共重合体；スチレンーアクリル酸エステルースチレンスルホン酸共重合体、スチレンーメタクリルスルホン酸共重合体、スチレンーアクリル酸エステルーアリルスルホン酸共重合体などのスチレン系共重合体があげられ、これらは単独でまたは2種以上を適宜組み合わせて用いることができる。

前記ポリウレタン系樹脂は、密着性および柔軟性にすぐれるという点からとくに好ましい。該ポリウレタン系樹脂は、樹脂成分のなかでポリオールの種類によって分類され、たとえばポリエステル系ポリウレタン、ポリカ

一ボネット系ポリウレタン、ポリエーテル系ポリウレタンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

また前記熱可塑性樹脂として、数平均分子量2000～20000および酸価30～300を有するものが好ましい。顔料に対してすぐれた分散能が発揮されるためには、該数平均分子量が2000以上、好ましくは2500以上であり、また20000以下、好ましくは1500以下であることが望ましい。またたとえば有機アミンでの中和を行なうばあいに、水溶化が困難で分散能が低下しないようにするためには、該酸価が30以上、好ましくは50以上であることが望ましく、最終的に水性顔料分散液が呈する耐水性が低下しないようとするためには、該酸価が300以下、好ましくは250以下であることが望ましい。

本発明に用いられる顔料にはとくに限定がなく、種々の有機顔料および無機顔料を用いることができる。

前記顔料の代表例としては、たとえばアゾレーキ、不溶性モノアゾ顔料、不溶性ジスアゾ顔料、キレートアゾ顔料などのアゾ顔料類；フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフタロン顔料、ジケトピロロピロール顔料、ベンツイミダゾロン顔料、スレン顔料などの多環式顔料類などの各種有機顔料や、酸化チタン、酸化鉄、ベンガラ、酸化クロムなどの酸化物などの各種無機顔料や、カーボンブラック、蛍光顔料、真珠光沢顔料などがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を混合し

て用いることができる。

前記有機顔料の具体例としては、たとえばピグメント・イエロー1（カラー・インデックス（以下、C.I.という）11680）、ピグメント・イエロー3（C.I.11710）、ピグメント・イエロー14（C.I.21095）、ピグメント・イエロー42（C.I.77492）、ピグメント・イエロー74（C.I.11741）、ピグメント・イエロー83（C.I.21108）、ピグメント・イエロー106、ピグメント・イエロー108、（C.I.68240）、ピグメント・イエロー117、ピグメント・イエロー126、ピグメント・イエロー139、ピグメント・イエロー185、ピグメント・オレンジ5（C.I.12075）、ピグメント・オレンジ67、ピグメント・レッド3（C.I.12120）、ピグメント・レッド22（C.I.12315）、ピグメント・レッド48:1（C.I.15865:1）、ピグメント・レッド48:4（C.I.15865:4）、ピグメント・レッド101（C.I.77491）、ピグメント・レッド112（C.I.12370）、ピグメント・レッド123（C.I.71145）、ピグメント・レッド169（C.I.45160:2）、ピグメント・バイオレット23（C.I.51319）、ピグメント・バイオレット27（C.I.42555:3）、ピグメント・ブルー1（C.I.42595:2）、ピグメント・ブルー15:1（C.I.74160）、ピグメント・ブルー15:3（C.I.74160）、ピグメント・ブルー15:6（C.I.74160）、ピグメント・ブルー61（C.I.42765:1）、ピグメント・グリーン7（C.I.74260）、ピグメント・グリーン36（C.I.74265）などがあげられる。

また、前記無機顔料の具体例としては、たとえばピグ

メント・イエロー42 (C.I.77492)、ピグメント・ホワイト6 (C.I.77891)、ピグメント・ブルー27 (C.I.77510)、ピグメント・ブルー29 (C.I.77007)、ピグメント・ブラック7 (C.I.77266)などがあげられる。

なお、本発明においては、粒子径が小さくなりやすく、比重も小さいことから、安定性の面で有機顔料を用いることが好ましい。また、顔料の形態にはとくに限定がなく、各種表面処理を施した物、粉体、水性ペーストなどのいずれであってもよい。また、顔料の一次粒子径は、分散性を考慮すると、通常0.1μm程度以下であることが好ましい。

前記顔料と熱可塑性樹脂との割合（顔料／熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））は、顔料分散において最大の効果が發揮されるような、かつ過剰な割に効果がみられず、コスト高とならないような樹脂量という点を考慮すると、10／10以上、好ましくは10／7以上であり、また顔料分散における必要最低限の樹脂量という点を考慮すると、10／1以下、好ましくは10／1.5以下である。

本発明の製法においては、第1の工程(1)として、前記顔料と熱可塑性樹脂とを予備分散させ、混合物を調製する。

一般に、顔料および分散剤は、溶媒中で予備攪拌したのち、分散処理に供するものである。かかる予備攪拌は、顔料と分散剤との湿潤性を高める効果はあるが、つぎの分散工程にて細かい粒子にするには不充分であり、予備攪拌工程よりも予備分散工程が必要であると考えられる。

すなわち、本発明において顔料と熱可塑性樹脂とを予備分散させるのは、顔料と熱可塑性樹脂との混合湿润効果を発現させる以外に、粗大粒子を効果的に破碎し、つぎの分散工程にて粒子を均一な微粒子にするためである。

顔料と熱可塑性樹脂との予備分散は、たとえば間隙剪断型ミキサーにて行なうことができる。

前記間隙剪断型ミキサーとは、攪拌羽根間および攪拌羽根と容器との間隙に、より高い剪断を与える構造をしており、高粘度用に適したものである。かかる間隙剪断型ミキサーの具体例としては、たとえばニーダー、プラネタリアミキサー、バタフライミキサーなどがあげられる。

予備分散の温度および時間にはとくに限定がなく、たとえば顔料および熱可塑性樹脂の種類などに応じ、両者が充分に予備分散される温度および時間であればよい。

なお、本発明においては、前記のごとき第1の工程(1)である予備分散前にまたは予備分散後ないし後述の第2の工程(2)である混合物の分散機にての処理前までに、熱可塑性樹脂を沸点200°C以下の有機アミンで中和することが好ましい。

前記熱可塑性樹脂の有機アミンでの中和は、水系にて行なわれる。かかる中和を行なったばあいには、熱可塑性樹脂の分散性能が飛躍的に向上するという利点がある。また、たとえば該有機アミンが架橋反応中に除去されることを考慮し、蒸留が困難となるおそれをなくすためには、有機アミンとして、その沸点が200°C以下、好ましくは180°C以下のものを用いることが望ましい。

本発明に用いられる有機アミンの具体例としては、た

とえばアンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、モルホリン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミンなどがあげられ、これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

前記有機アミンの使用量にはとくに限定がないが、たとえば熱可塑性樹脂の中和率が100～150%程度となるような量であることが好ましい。また、中和の際の温度および時間にもとくに限定がなく、用いる熱可塑性樹脂および有機アミンの種類などに応じて適宜調整することが好ましい。

つぎに、第2の工程(2)として、前記のごとく予備分散してえられた混合物を分散機にて処理し、熱可塑性樹脂で顔料を分散させて分散液を調製する。

前記混合物は水系で処理され、該混合物を処理する分散機としては、たとえばメディア媒体型分散機や衝突型分散機があげられる。

メディア媒体型分散機とは、ベッセル内で、媒体としてガラス、アルミナ、ジルコニア、スチール、タンクステンなどの小径のメディアを高速で運動させ、そのあいだを通過するスラリーをメディア間の剪断力で摩碎させるものをいう。かかるメディア媒体型分散機の具体例としては、たとえばボールミル、サンドミル、パールミル、アジテータミル、コボールミル、ウルトラビスコミル、スパイクミル、ウルトラファインミルなどがあげられる。

衝突型分散機とは、1つの壁面に流体を高速で衝突さ

せるか、流体同士を高速で衝突させて流体中の顔料などを粉碎させるものをいう。かかる衝突型分散機の具体例としては、たとえばナノマイザー、ホモゲナイザー、マイクロフルイダイザー、アルチマイザーなどがあげられる。

また、本発明では、前記以外のロールミル、超音波分散機などの公知の分散機でも同時に分散液をうることができる。

分散機による混合物の処理温度および処理時間にはとくに限定がなく、たとえば顔料および熱可塑性樹脂の種類などに応じ、熱可塑性樹脂によって顔料が充分に微分散される温度および時間であればよい。

なお、本発明においては、熱可塑性樹脂での顔料の分散時に、必要に応じて、分散性や顔料の湿润効果をより向上させるために、熱可塑性樹脂以外の樹脂や界面活性剤などを混合物に添加してもよい。

前記熱可塑性樹脂以外の樹脂としては、たとえばカルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸およびその塩、グーガム、ゼラチンなどの天然高分子；ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコールなどの合成高分子；熱硬化性アクリル樹脂などの水溶性樹脂があげられる。かかる樹脂の添加量は、予備分散後の混合物の1～15重量%程度、なかんづく2～10重量%程度であることが好ましい。

前記界面活性剤としては、たとえばアルキルベンゼンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩、高級脂肪酸塩、高級アルキルジカルボン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、ナフタ

レンスルホン酸ホルマリン縮合物塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステルなどのアニオン系界面活性剤；たとえばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、脂肪酸モリノグリセリド、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン付加アセチレンジリコールなどのノニオン系界面活性剤；たとえば脂肪族アミン塩、脂肪族ホスホニウム塩、脂肪族スルホニウム塩などのカチオン系界面活性剤があげられる。かかる界面活性剤の添加量は、予備分散後の混合物の1～20重量%程度、なかんづく2～15重量%程度であることが好ましい。

さらに、分散時に水溶性高沸点有機溶剤を添加することにより、乾燥を防止したり、顔料との湿潤性や保存安定性を向上させることができる。

前記水溶性高沸点有機溶剤の具体例としては、たとえばモノエチレンジリコール、ジエチレンジリコール、トリエチレンジリコール、プロピレンジリコール、ヘキシレンジリコール、グリセリン、1，3-ブantanジオール、ポリグリセリン、チオジグリコール、ポリエチレンジリコール、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、モノエチレンジリコールモノメチルエーテル、ジエチレンジリコールモノエチルエーテル、ジエチレンジリコールモノブチルエーテル、トリエチレンジリコールモノエチルエーテル、トリエチレンジリコールモノブチルエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。かかる水溶性高沸点

有機溶剤の添加量は、予備分散後の混合物の3～30重量%程度、なかんづく5～15重量%であることが好ましい。

前記のほかにも、安息香酸メチル、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オンなどの防腐防黴剤；リン酸二水素カリウムなどのpH調整剤；エマルジョン；粘度調整剤；消泡剤などの通常の添加剤を、熱可塑性樹脂での顔料の分散時に混合物に適宜添加してもよい。

つぎに、第3の工程(3)として、前記のごとく熱可塑性樹脂で顔料を分散させてえられた分散液中の熱可塑性樹脂を架橋剤にて架橋させる。

なお、かかる分散液について、架橋反応終了時のpHは6.0～8.0の範囲に調整される。このように架橋反応終了時のpHを6.0～8.0の範囲に調整するのは、かかるpHが8.0よりも大きいばあいには、後述する熱可塑性樹脂の架橋反応が充分に進行せず、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性などのすぐれた物性を呈する水性顔料分散液をうることができなくなるからであり、pHが6.0未満であるばあいには、溶解している熱可塑性樹脂が析出してしまうからである。なお、この際の分散液のpHは好ましくは7.8以下、好ましくは6.3以上である。

架橋反応終了時の分散液のpHを6.0～8.0の範囲に調整する方法としては、たとえば前記のごとき沸点200°C以下の有機アミンで熱可塑性樹脂を中和していりばあいには、該有機アミンの添加量をあらかじめ調整しておくか、有機アミンを除去する方法があげられ、ま

た分散液を酸性物質で処理する方法も考えられる。

有機アミンの除去は、たとえばエバポレータなどの器械にて行なうことができ、このようして中和の際の過剰な有機アミンを除去すると、熱可塑性樹脂の架橋反応が阻害されるのを防ぐことができる。

また前記酸性物質としては、たとえば塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸や、酢酸、酪酸、乳酸、リンゴ酸などの低級有機酸；高級脂肪酸、ベンゼンスルホン酸、高級アルコール硫酸エステル、高級アルキルジカルボン酸、アルキルナフタレンスルホン酸、アルキルスルホコハク酸、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エーテル、ポリオキシエチレンアルキルリン酸などのエーテル系またはエステル系有機化合物などがあげられ、これらのなかから、たとえば熱可塑性樹脂の種類などに応じ、適宜選択して用いることができる。かかる酸性物質の添加量にはとくに限定がなく、架橋反応終了時の分散液のpHが6.0～8.0の範囲となるように適宜調整すればよい。

一般に、塗料や印刷インキなどに使用されるカルボキシル基含有熱可塑性樹脂の硬化手段は、加熱条件下で水分や溶剤および有機アミンなどが飛散すると同時に、官能基が硬化反応を開始するばあいと、有機アミンなどがラジカル発生源となって重合硬化するばあいがある。いずれにしても、三次元的に架橋が進み、強固な皮膜となるのである。

本発明では、水系中で顔料粒子同士の吸着や凝集を起こさせず、しかも樹脂自体、分散剤としての機能を保持させて硬化させ、しかも安定化させているのである。すなわち、樹脂の官能基を完全に反応させるのではなく、

樹脂自体の溶解状態を保持するのに必要な官能基、つまりカルボキシル基を架橋後も保有することが必要なのである。

この必要な官能基のコントロールを架橋反応終了時の分散液のpHにて調べることも重要な要素の1つである。

本発明において、かかる熱可塑性樹脂の架橋工程は、該熱可塑性樹脂で顔料を分散させた後に行なわれる所以、従来のようにあらかじめ架橋させた樹脂で顔料を分散させたばあいと異なり、分散効果が高く、粒子径が小さい経時安定性にすぐれた水性顔料分散液がえられる。

熱可塑性樹脂を架橋させる際に用いる架橋剤は、分散液が水性であることから、使いやすさの点で水溶性ポリマーまたは水溶性オリゴマーであることが好ましい。

水溶性ポリマーとしては、架橋の反応点がカルボキシル基であり、低温で架橋可能なものが好ましい。このような水溶性ポリマーの代表例としては、たとえばポリカルボジイミド系水溶性ポリマー、オキサゾリン系水溶性ポリマー、ポリエチレンイミン系水溶性ポリマーなどがあげられる。

水溶性オリゴマーとしては、(メタ)アクリロイル基を含有しており、低温で架橋可能なものが好ましい。このような水溶性オリゴマーの代表例としては、たとえばエステル結合を主に有するオリゴエステル(メタ)アクリレート、ウレタン結合を有するウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ樹脂を主骨格とするエポキシ(メタ)アクリレートなどがあげられる。

前記架橋剤と熱可塑性樹脂との割合(架橋剤／熱可塑性樹脂(有効固形分重量比))は、充分に架橋反応を進

行させるためには、1／100以上、好ましくは2／100以上であり、また架橋効果の向上が望めないうえ、過剰の架橋剤によって水性顔料分散液の品質が低下するおそれをなくすためには、50／100以下、好ましくは45／100以下である。

熱可塑性樹脂を架橋させる際の温度および時間にはとくに限定がなく、たとえば熱可塑性樹脂および架橋剤の種類などに応じ、適宜調整すればよい。なお、分散液中の熱可塑性樹脂の架橋率は、水系での添加剤などによる影響を受けるが、樹脂中のカルボキシル基と等モルで反応するという点を考慮すると、20～100%程度であることが好ましい。

なお、架橋した熱可塑性樹脂のゲル分率は、すぐれた耐アルカリ性、耐溶剤性などの物性が発現されうるという点から、30%以上、好ましくは35%以上であることが望ましい。なお、かかるゲル分率の上限は100%であり、高いほうがより好ましい。

一般に、ゲル分率は樹脂の架橋度を示す尺度とされているが、本発明においては、水性顔料分散液を粉末乾燥化させ、溶剤としてテトラヒドロフランを用いて樹脂の溶出量を測定し、その数値からゲル分率を算出した。

また、架橋した熱可塑性樹脂の数平均分子量は、目的とする水性顔料分散液の特性が充分に向上するという点から、1000000を越え、好ましくは200000以上であることが望ましい。なお、かかる数平均分子量は、大きいほうがより好ましい。

かくして熱可塑性樹脂を架橋させることにより、顔料および架橋した熱可塑性樹脂を含む分散液がえられる。

なお、かかる分散液中、架橋した熱可塑性樹脂は顔料に強固に固着した状態であることが、長期間にわたって経時安定性を向上させるという点から好ましい。

つぎに、第4の工程(4)として、前記のごとく顔料および架橋した熱可塑性樹脂を含む分散液のpHをアルカリ側に調整し、本発明の水性顔料分散液を調製する。

このように分散液のpHをアルカリ側に調整するのは、えられる水性顔料分散液の経時安定性を向上させるためである。

分散液のpHをアルカリ側に調整する際には、たとえばアルカリ剤などを用いることができる。かかるアルカリ剤としては、とくに限定はないが、たとえばアンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、N,N-ジメチル-エタノールアミン、N,N-ジエチル-エタノールアミン、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-エチル-ジエタノールアミン、N-メチル-ジエタノールアミン、モルホリンなどの有機アミン類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属塩などが有用である。

前記アルカリ剤の量にもとくに限定がないが、えられる水性顔料分散液のpHがたとえば8以上、好ましくは8.5~10程度のアルカリ側に調整されるように、分散液の0.1~0.5重量%程度であることが好ましい。

また、分散液のpHをアルカリ側に調整する際の温度および時間にはとくに限定がなく、たとえば分散液に含

まれる顔料および架橋した熱可塑性樹脂や、アルカリ剤の種類などに応じて適宜調整すればよい。

かくしてえられる水性顔料分散液にさらに遠心分離やフィルター処理を施し、粗大粒子を除去することによって、より一層その品質を向上させることができる。

本発明の水性顔料分散液は、すぐれた経時安定性が発現されることを考慮すると、分散した顔料の平均粒子径が 200 nm 以下、好ましくは 170 nm 以下であることが望ましい。

また、沈降が発生しにくく、やはりすぐれた経時安定性が発現されることを考慮すると、本発明の水性顔料分散液は、その遠心処理前の吸光度と 8000 回転／5 分および 10000 G の条件での遠心処理後の上澄液の吸光度とから、式（I）：

$$\text{吸光度比} = \frac{\text{遠心処理後の上澄液の吸光度}}{\text{遠心処理前の吸光度}} \times 100 \quad (\text{I})$$

（式中、吸光度は顔料分量 1 g にイオン交換水 5 リットルの割合で希釈した希釈液のトップピーク測定値を示す）に基づいて求めた吸光度比が 10 以上、好ましくは 15 以上で、100 以下であることが望ましい。

なお、本発明の水性顔料分散液の固体分濃度は、通常 5 ~ 40 重量% 程度であればよい。

このように、本発明の製法によれば、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれた水性顔料分散液を、容易に製造することができる。

本発明の水性顔料分散液は、前記のごときすぐれた物

性を兼備するので、たとえば塗料；紙コーティング；捺染；筆記具用インキ、印刷インキ、インクジェットインキなどの水性インキ；カラーフィルタ；アイライナーなどの化粧料；静電トナーなどの記録材料などに好適に使用することができる。

本発明の水性インキは、前記水性顔料分散液を含有したものである。

水性インキ中の水性顔料分散液の含有量は、鮮明に着色剤としての機能を發揮させるという点から、固形分濃度が20重量%として、5重量%以上、好ましくは10重量%以上であることが望ましく、また水性インキの粘度が上昇しすぎないように、またたとえば後述する他の添加剤を含有させることを考慮すると、固形分濃度が20重量%として、70重量%以下、好ましくは60重量%以下であることが望ましい。

本発明の水性インキには、前記水性顔料分散液のほかに、通常の水性インキに含有される、たとえばイオン交換水などの水系溶媒、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、モノエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの有機溶媒や、たとえばグルコース、ガラクトース、マルチトール、シクロデキストリンなどの糖類；安息香酸メチル、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ベンゾチアゾリン-3-オンなどの防腐防黴剤；リン

酸二水素カリウムなどのpH調整剤；ポリビニルアルコール、メチルセルロースなどの粘度調整剤；シリコーン系化合物などの消泡剤；エマルジョンなどの各種添加剤などが含有されていてもよい。なお、これら水系溶媒、有機溶媒、添加剤などの量は、水性顔料分散液との合計量が100重量%となるように適宜調整すればよい。

なお、本発明の水性インキを調製する方法にはとくに限定がなく、たとえば水性顔料分散液および必要に応じて用いられる前記水系溶媒、有機溶媒、添加剤などを均一に攪拌混合する方法が採用される。

かくして得られる本発明の水性インキは、前記のごときすぐれた物性を兼備し、たとえば筆記用具用インキ、印刷インキ、インクジェットインキとして好適に用いられる。

つぎに、本発明の水性顔料分散液、その製法およびそれを含有してなる水性インキを実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### (予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、ニーダーにて室温で1時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

成 分	量 (重量部(以下、 部という))
黄顔料 (ピグメント・イエロー14(C.I.21095))	6 5

スチレンーアクリル酸共重合体	3 0
(スチレン／アクリル酸(重量比)=88/12、 酸価94、数平均分子量12000)	
エチレングリコール	5

ついで、この混合物に25%アンモニア水5部およびイオン交換水370部を添加し、80°Cで3時間攪拌してスチレンーアクリル酸共重合体を中和溶解させた(中和率約150%)。

(分散工程)

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、0.7mm径ガラスビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない、スチレンーアクリル酸共重合体で黄顔料を微分散させて分散液を調製した。

ついで、この分散液中のアンモニアの一部をエバポレータにて除去し、分散液のpHを7.0に調整した。

(架橋処理工程)

前記pH7.0の分散液に30%水溶性カルボジイミド樹脂(カルボジイミド当量300)5部を添加し、90°Cで5時間攪拌して分散液中のスチレンーアクリル酸共重合体を架橋させ(架橋したスチレンーアクリル酸共重合体のゲル分率:40%、数平均分子量:50000)、架橋スチレンーアクリル酸共重合体を黄顔料に強固に吸着させた。架橋反応終了時の分散液のpHは6.8であった。

(pH調整工程)

前記黄顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン

ー アクリル酸共重合体を含む分散液に、トリエタノールアミンを 0.3 重量 % の割合で添加し、分散液の pH を 8.7 に調整した。

さらに、この分散液を 25000 G で 5 分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固体分濃度が 20 重量 % となるようにして黄色水性顔料分散液をえた。

えられた黄色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は 130 nm であり、前記式 (I) に基づいて求めた吸光度比は 3.0 であった。

つぎに、前記黄色水性顔料分散液 105 部にジエチレングリコール 35 部およびイオン交換水 110 部を混合攪拌し、黄色の筆記具用水性インキをえた。この水性インキを用いて筆記試験を行なったところ、ペン先からの流出性およびドライアップ性にすぐれたものであった。また描画試験を行なったところ、筆記 500 m でかすれはなかつた。

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を以下の方法にしたがつて調べた。その結果を表 1 に示す。

#### (イ) 耐光性試験

水性顔料分散液をケント紙にバーコータ #10 で塗工し、120 °C で 10 分間乾燥させたものを試験片とした。

カーボンアーケードメータにて試験片に 300 時間紫外線照射を行ない、色相変化の度合いを CCM (A C S - 2018 Model 55 SX, A C S 社製) を用いて色差 ( $\Delta E$ ) を測定することによって調べた。

なお、この色差が 3.0 未満であるばあい耐光性にすぐれることを示す。

#### (口) 耐水性試験

前記(イ)耐光性試験で作成したものと同じ試験片を用い、これを水中に1分間浸漬させて顔料の溶出の有無を確認した。

表1中、溶出がまったくないばあいを○、溶出がわずかでもあるばあいを×とした。

#### (ハ) 耐アルカリ性試験

前記(イ)耐光性試験で作成したものと同じ試験片を用い、これを1%水酸化ナトリウム溶液中に1分間浸漬させて顔料の溶出の有無を確認した。

表1中、溶出がまったくないばあいを○、溶出がわずかでもあるばあいを×とした。

#### (二) 耐溶剤性試験

前記(イ)耐光性試験で作成したものと同じ試験片を用い、これを10%メチルエチルケトン溶液中に1分間浸漬させて顔料の溶出の有無を確認した。

表1中、溶出がまったくないばあいを○、溶出がわずかでもあるばあいを×とした。

#### (ホ) 経時安定性試験

水性顔料分散液を20℃の恒温室内に1カ月間静置したのち、顔料の分離、水浮きおよび沈降の有無を確認した。顔料の分離、水浮きまたは沈降が少しでも生じた状態を異常と評価した。

表1中、異常なしのばあいを○、異常ありのばあいを×とした。

#### 比較例1

実施例1において、スチレンーアクリル酸共重合体のかわりにカルボキシル基を含まない水溶性エポキシ樹脂

を用いて架橋処理工程を行なわずに、pH 7.0 の分散液にトリエタノールアミンを添加したほかは実施例1と同様にして黄色水性顔料分散液をえた。

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

### 実施例2

#### (予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、ニーダーにて室温で1時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

成 分	量 (部)
赤顔料 (ピグメント・レッド22(C.I.12315))	70
スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体 (スチレン/ $\alpha$ -メチルスチレン/アクリル酸(重量比)=40/30/30、酸価234、数平均分子量9000)	28
グリセリン	2

ついで、この混合物にトリエチルアミン12部およびイオン交換水345部を添加し、70°Cで3時間攪拌してスチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を中和溶解させた(中和率約100%)。

#### (分散工程)

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、0.5mm径ジルコニアビーズを80%充

填したサンドミルにて 3 パス処理を行ない、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体で赤顔料を微分散させて分散液を調製した。

ついで、この分散液中にポリオキシエチレンアルキルリン酸 1.5 部を添加し、分散液の pH を 6.5 に調整した。

#### (架橋処理工程)

前記 pH 6.5 の分散液に 30% 水溶性カルボジイミド樹脂（カルボジイミド当量 300）5 部を添加し、80°C で 7 時間攪拌して分散液中のスチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を架橋させ（架橋したスチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体のゲル分率：70%、数平均分子量：800000）、架橋スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を赤顔料に強固に吸着させた。架橋反応終了時の分散液の pH は 6.4 であった。

#### (pH 調整工程)

前記赤顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-アクリル酸共重合体を含む分散液に、アンモニア水を 0.5 重量 % の割合で添加し、分散液の pH を 9.2 に調整した。

さらに、この分散液を 25000G で 5 分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固体分濃度が 20 重量 % となるようにして赤色水性顔料分散液を得た。

えられた赤色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は 163 nm であり、前記式 (I) に基づいて求めた吸光度比は 5.5 であった。

つぎに、前記赤色水性顔料分散液 10 部に捺染糊 (ミ

ネラルターペン乳化物) 80 部および固着剤(アクリルエマルジョン) 10 部を混合攪拌し、これをシルクスクリーン法で印捺したところ、顔料がスクリーンに目づまりすることはなかった。

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

#### 比較例2

実施例2において、架橋処理工程前のpH調整を行なわずに、サンドミルにて3バス処理を行なってえられた分散液に直接カルボジイミド樹脂を添加し、架橋反応終了時の分散液のpHが8.2であったほかは実施例2と同様にして赤色水性顔料分散液をえた。

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

#### 実施例3

##### (予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、バタフライミキサーにて室温で5時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

成 分	量 (部)
青顔料 (ピグメント・ブルー15:1(C.I.74160))	40.0
スチレン-マレイン酸共重合体 (スチレン/マレイン酸(重量比)=60/40、酸価190、数平均分子量3000)	7.0
エチレングリコール	5.0

ジエチルアミン	2 . 5
イオン交換水	4 5 . 5

ついで、この混合物にイオン交換水 150 部を添加し、30 分間攪拌してスチレン-マレイン酸共重合体を中和溶解させた（中和率約 120 %）。

#### （分散工程）

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、1.0 mm 径ガラスビーズを 80 % 充填したサンドミルにて 5 パス処理を行ない、スチレン-マレイン酸共重合体で青顔料を微分散させて分散液を調製した。

ついで、この分散液中のモルホリンの一部をエバポレータにて除去し、分散液の pH を 7.2 に調整した。

#### （架橋処理工程）

前記 pH 7.2 の分散液に 3.5 % 水溶性オキサゾリン基含有樹脂（オキサゾリン当量 200）5 部を添加し、90 °C で 3.5 時間攪拌して分散液中のスチレン-マレイン酸共重合体を架橋させ（架橋したスチレン-マレイン酸共重合体のゲル分率：50 %、数平均分子量：550000）、架橋スチレン-マレイン酸共重合体を青顔料に強固に吸着させた。架橋反応終了時の分散液の pH は 7.0 であった。

#### （pH 調整工程）

前記青顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン-マレイン酸共重合体を含む分散液に、N-メチル-ジエタノールアミンを 0.3 重量 % の割合で添加し、分散液の pH を 9.5 に調整した。

さらに、この分散液を 25000 G で 5 分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固体分濃度が 20 重量 % となるようにして青色水性顔料分散液をえた。

えられた青色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は 138 nm であり、前記式 (I) に基づいて求めた吸光度比は 43 であった。

つぎに、前記青色水性顔料分散液 20 部に常乾型アクリル樹脂（固体分 45 重量 %）15 部およびイオン交換水 150 部を混合攪拌し、青色の水性塗料をえた。この水性塗料をスレート板に塗布したのち、120 °C で 10 分間乾燥させて塗膜を形成させた。この塗膜はメクレやハガレがなく、高い発色性を有し、表面光沢にすぐれたものであった。

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

### 比較例 3

実施例 3において、バタフライミキサーでの予備分散工程を行なわずに、各成分を混合して混合物としたほかは実施例 3 と同様にして青色水性顔料分散液をえた。

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

### 実施例 4

#### (予備分散工程)

以下に示す成分を配合し、バタフライミキサーにて室温で 4 時間混練して予備分散させ、混合物を調製した。

成 分	量 (部)
緑顔料 (ピグメント・グリーン7(C.I.74260))	3 5 . 0
スチレン-メタクリル酸共重合体 (スチレン/メタクリル酸(重量比)= 78/22、酸価170、数平均分子量8500)	8 . 5
ジエチレングリコール	1 0 . 0
イソプロピルアミン	2 . 0
イオン交換水	4 3 . 5

ついで、この混合物にイオン交換水110部を添加し、30分間攪拌してスチレン-メタクリル酸共重合体を中和溶解させた(中和率約130%)。

#### (分散工程)

前記のようにして予備分散および中和してえられた混合物に対し、0.5mm径ジルコニアビーズを80%充填したサンドミルにて3パス処理を行ない、スチレン-メタクリル酸共重合体で緑顔料を微分散させて分散液を調製した(pH8.2)。

#### (架橋処理工程)

前記pH8.2の分散液に100%水溶性ポリオキシエチレンオリゴエステルアクリレート(1分子あたり2官能)5部を添加し、85°Cで8時間攪拌して分散液中のスチレン-メタクリル酸共重合体を架橋させ(架橋したスチレン-メタクリル酸共重合体のゲル分率:60%、数平均分子量:700000)、架橋スチレン-メタクリル酸共重合体を緑顔料に強固に吸着させた。架橋反応終了時の分散液のpHは7.5であった。

## ( pH 調整工程 )

前記緑顔料およびこれに強固に吸着した架橋スチレン-メタクリル酸共重合体を含む分散液に、トリエタノールアミンを 0.3 重量 % の割合で添加し、分散液の pH を 9.1 に調整した。

さらに、この分散液を 25000 G で 5 分間遠心分離して粗大粒子を除去し、固体分濃度が 20 重量 % となるようにして緑色水性顔料分散液をえた。

えられた緑色水性顔料分散液中の顔料の平均粒子径は 117 nm であり、前記式 (I) に基づいて求めた吸光度比は 3.7 であった。

つぎに、前記緑色水性顔料分散液 20 部に 5 % ゼラチン水溶液 75 部、光重合性不飽和アクリル樹脂 5 部、光重合開始剤アセトフェノン 0.2 部およびイオン交換水 40 部を混合攪拌し、これをガラス基板にスピンドルにて塗布して乾燥させ、塗膜を形成させた。ついで、この乾燥塗膜を露光現象したのちベーキングし、カラーフィルタをえた。このカラーフィルタは鮮明で透明性にすぐれたものであった。

さらに、前記水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例 1 と同様にして調べた。その結果を表 1 に示す。

## 比較例 4

実施例 4において、pH 調整工程を行なわずに、緑顔料およびこれに吸着している架橋スチレン-メタクリル酸共重合体を含む pH 7.0 の分散液を直接遠心分離したほかは実施例 4 と同様にして緑色水性顔料分散液をえた。

えられた水性顔料分散液について、耐光性、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性を実施例1と同様にして調べた。その結果を表1に示す。

表 1

実施例番号	水性顔料分散液の物性				
	耐光性 (色差( $\Delta E$ ))	耐水性	耐アルカリ性	耐溶剤性	経時安定性
1	1.9	○	○	○	○
2	2.2	○	○	○	○
3	0.5	○	○	○	○
4	0.3	○	○	○	○
比較例					
1	3.5	×	×	×	○
2	2.4	○	×	×	○
3	0.6	○	○	○	×
4	0.3	○	○	○	×

表1に示された結果から、実施例1～4の本発明の製法に基づいてえられた水性顔料分散液は、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも同時に経時安定性にもすぐれたものであることがわかる。

これに対し、比較例1～4において本発明の製法の工程のいずれかを行なわずにえられた水性顔料分散液は、耐水性、耐アルカリ性、耐溶剤性および経時安定性の少なくともいずれか1つに劣り、すぐれた物性を兼備するものではないことがわかる。

### 産業上の利用可能性

本発明の製法によれば、耐光性、耐水性、耐アルカリ性および耐溶剤性にすぐれ、しかも経時安定性にもすぐれた水性顔料分散液を、容易に製造することができる。

本発明の水性顔料分散液は、前記のごときすぐれた物性を兼備したものであるので、たとえば塗料；紙コーティング；捺染；筆記具用インキ、印刷インキ、インクジエットインキなどの水性インキ；カラーフィルタ；アイライナーなどの化粧料；静電トナーなどの記録材料などに好適に使用することができる。

このように、本発明の水性インキは、前記水性顔料分散液に基づくすぐれた物性を兼備したものである。

## 請求の範囲

1. 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させてなる分散液であって、顔料とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（顔料／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が $10/10 \sim 10/1$ であり、顔料を分散させたのちにカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が架橋剤にて架橋し、架橋剤とカルボキシル基含有熱可塑性樹脂との割合（架橋剤／カルボキシル基含有熱可塑性樹脂（有効固形分重量比））が $1/100 \sim 50/100$ であることを特徴とする水性顔料分散液。
2. 水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂がアクリル系樹脂またはポリウレタン系樹脂であり、数平均分子量 $2000 \sim 20000$ および酸価 $30 \sim 300$ を有するものである請求の範囲第1項記載の水性顔料分散液。
3. 架橋剤がカルボキシル基を架橋の反応点とする水溶性ポリマーである請求の範囲第1項記載の水性顔料分散液。
4. 架橋剤が（メタ）アクリロイル基を含有する水溶性オリゴマーである請求の範囲第1項記載の水性顔料分散液。
5. 分散前のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂が有機アミンにて中和されたものであり、該有機アミンの沸点が $200^{\circ}\text{C}$ 以下である請求の範囲第1項記載の水性顔料分散液。
6. 架橋したカルボキシル基含有熱可塑性樹脂がゲル分

率 30% 以上、数平均分子量 100000 を越えるものである請求の範囲第 1 項記載の水性顔料分散液。

7. 分散した顔料の平均粒子径が 200 nm 以下であり、その遠心処理前の吸光度と 8000 回転 / 5 分 および 10000 G の条件での遠心処理後の上澄液の吸光度とから式 (I) :

$$\text{吸光度比} = \frac{\text{遠心処理後の上澄液の吸光度}}{\text{遠心処理前の吸光度}} \times 100 \quad (I)$$

(式中、吸光度は顔料分量 1 g にイオン交換水 5 リットルの割合で希釈した希釈液のトップピーク測定値を示す) に基づいて求めた吸光度比が 10 ~ 100 である請求の範囲第 1 項記載の水性顔料分散液。

8. (1) 顔料と水可溶性または自己乳化性のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂とを予備分散させ、混合物を調製する工程、  
 (2) 前記混合物を分散機にて処理し、カルボキシル基含有熱可塑性樹脂で顔料を分散させて分散液を調製する工程、  
 (3) 前記分散液中のカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を架橋剤にて架橋させる工程および  
 (4) 顔料および架橋したカルボキシル基含有熱可塑性樹脂を含む分散液の pH をアルカリ側に調整する工程からなることを特徴とし、架橋反応終了時の pH が 6.0 ~ 8.0 の範囲である請求の範囲第 1 項記載の水性顔料分散液の製法。
9. 請求の範囲第 1 項記載の水性顔料分散液を含有してなる水性インキ。

36

4

•

5

6

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01954

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/03, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/03, C08J3/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-255867, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0016], [0033], [0041], [0049] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 9 4
X Y	JP, 48-10181, A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 8 February, 1973 (08. 02. 73), Claims ; page 3, upper left column, lines 2 to 15 ; page 4, upper left column, line 11 to upper right column, line 6 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8, 9 3, 4
Y	JP, 50-87138, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 July, 1975 (14. 07. 75), Claims ; page 2, upper left column, lines 12 to 19 (Family: none)	4
A	JP, 5-302037, A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 16 November, 1993 (16. 11. 93), Claims & EP, 567128, B & US, 5348997, A & DE, 69304771, T2	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 April, 1999 (23. 04. 99)

Date of mailing of the international search report  
11 May, 1999 (11. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
**PCT/JP99/01954****C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-255567, A (Mikuni Shikiso K.K.), 5 October, 1993 (05. 10. 93), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 1-81867, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 March, 1989 (28. 03. 89), Claims (Family: none)	1-9

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01954

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl<sup>®</sup> C08J 3/03, C08J 3/24

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl<sup>®</sup> C08J 3/03, C08J 3/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案登録公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-255867, A (積水化学工業株式会社) 30. 9 月, 1997 (30. 09. 97) 特許請求の範囲、【0016】、【0033】、【0041】及び 【0049】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 9 4
X Y	J P, 48-10181, A (大日本塗料株式会社) 08. 2月, 1973 (08. 02. 73) 特許請求の範囲、第3頁左上欄第2-15行及び第4頁左上欄第1 1行-右上欄第6行 (ファミリーなし)	1, 2, 5, 6, 8, 9 3, 4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「I」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

23. 04. 99

国際調査報告の発送日 11.05.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉澤 英一

4 J 9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/01954

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 50-87138, A (三菱レイヨン株式会社) 14. 7 月. 1975 (14. 07. 75) 特許請求の範囲及び第2頁左上欄第12-19行 (ファミリーなし)	4
A	JP, 5-302037, A (三菱油化バー・ディッシュ株式会社) 16. 11月. 1993 (16. 11. 93) 特許請求の範囲&EP, 567128, B&US, 534899 7, A&DE, 69304771, T2	1-9
A	JP, 5-255567, A (御国色素株式会社) 05. 10月. 1993 (05. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP, 1-81867, A (東洋インキ株式会社) 28. 3月. 1 989 (28. 03. 89) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01954

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/03, C08J3/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>6</sup> C08J3/03, C08J3/24Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 9-255867, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 September, 1997 (30. 09. 97), Claims ; Par. Nos. [0016], [0033], [0041], [0049] (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 9 4
X Y	JP, 48-10181, A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 8 February, 1973 (08. 02. 73), Claims ; page 3, upper left column, lines 2 to 15 ; page 4, upper left column, line 11 to upper right column, line 6 (Family: none)	1, 2, 5, 6, 8, 9 3, 4
Y	JP, 50-87138, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 14 July, 1975 (14. 07. 75), Claims ; page 2, upper left column, lines 12 to 19 (Family: none)	4
A	JP, 5-302037, A (Mitsubishi Yuka Badische Co., Ltd.), 16 November, 1993 (16. 11. 93), Claims & EP, 567128, B & US, 5348997, A & DE, 69304771, T2	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
23 April, 1999 (23. 04. 99)Date of mailing of the international search report  
11 May, 1999 (11. 05. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01954

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 5-255567, A (Mikuni Shikiso K.K.), 5 October, 1993 (05. 10. 93), Claims (Family: none)	1-9
A	JP, 1-81867, A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 March, 1989 (28. 03. 89), Claims (Family: none)	1-9